Beobachtungen über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ALBERT C. MAC GREGORY

AUS SPRINGFIELD MASS. U. S. A.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz (Heitz & Mündel)

1893.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden im physikalischen Institut der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. F. Kohlrausch ausgeführt; und ich ergreife diese Gelegenheit, um ihm meinen innigsten Dank auszudrücken für sein gütiges Interesse und die vielen hilfreichen Ratschläge, die er mir nicht nur während der vorliegenden, sondern bei allen meinen Arbeiten im physikalischen Laboratorium, hat zu Teil werden lassen.

Einleitung.

In den letzten Jahren ist die Erforschung der electrischen Leitfähigkeit verschiedener Salze und Säuren mit vielem Interesse betrieben worden. Der Grund hierfür ist zweifach: erstlich giebt uns die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit die Geschwindigkeit der Jonen bei der Elektrolyse, und zweitens verschafft sie uns eine Vorstellung über den Zustand der Salze und Säuren in ihren verschiedenen Lösungen. Derartige Schlüsse können wir freilich auch aus dem sonstigen Verhalten der Säuren ziehen, wie aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes; da bei diesen Methoden aber eine grosse Genauigkeit viel schwieriger zu erreichen ist als bei den Widerstandsbestimmungen, so empfiehlt sich die letztere vor allem wegen der Bequemlichkeit der Handhabung und wegen der Genauigkeit ihrer Resultate.

Die folgenden Bestimmungen sollen einige Lücken, besonders in den Salzen der alkalischen Erden und den Acetaten ausfüllen. Sie wurden im Sommer 1892 begonnen.

Beschreibung des Apparats.

Die angewendeten Widerstandsgefässe waren denjenigen ähnlich, die Prof. F. Kohlrausch[1] bei Untersuchungen gleicher Art benützt hat.

Da die Untersuchungen sich erstrecken über Lösungen vom Molekulargehalt m=0,0001 bis zu solchen vom Gehalt m=1,00 und mehr, so mussten 2 Gefässe für die Widerstandsmessung in

---

1 Wied. Ann. XXVI. 178. 1885.

Anwendung gebracht werden, nämlich eines für die Lösungen vom Gehalt m=0,0001 bis zu m=0,01, und ein anderes für die konzentrierteren Lösungen.

Zur Messung des Widerstands der verdünnten Lösungen diente ein Becherglas von 80 mm Durchmesser und 130 mm Höhe: dasselbe war am Rande geschliffen und mit einer 10 mm dicken und ca. 110 mm im Durchmesser haltenden Hartgummiplatte bedeckt. Mit Hilfe von Hartgummistückchen an der Unterseite dieses Deckels, welche genau in das Becherglas passten, war jede seitliche Bewegung verhindert. In den Deckel waren 3 Löcher gebohrt. Zwei derselben befanden sich in gleichen Abständen von der Mitte und 50 mm von einander entfernt; durch sie gingen zwei Kupfersäulchen, die am oberen Ende Klemmschrauben trugen, während sie am unteren Ende mit $2\,^1/_4$ mm dicken Platindrähten versehen waren. Mit diesen Drähten sind die starken quadratischen Platinelektroden (von 40 mm Seite) durch Anlöten und Vernieten verbunden. Sie waren in der bekannten Weise platiniert.

Durch das dritte Loch im Deckel wurde das Thermometer eingeführt und zwar so, dass es in gleichem Abstand von beiden Elektroden neben diesen sich befand.

Bei einer normalen Füllung des Gefässes mit 500 cc Lösung waren die Elektroden ungefähr 20 mm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche.

Das ganze Gefäss war mit Filz umkleidet.

Zur Messung der Temperatur diente ein in fünftel Grade geteiltes Thermometer, das auf $^1/_{50}$ Grad abgelesen werden konnte. Das Thermometer war auf ein Normalthermometer aus der Reichsanstalt zurückgeführt.

Das für die konzentrierteren Lösungen verwendete Gefäss bestand aus 2 kleinen Fläschchen mit Glasstopfen, die durch ein Glasrohr von ca. 6 mm Durchmesser verbunden waren.[1] Wenn das Gefäss gefüllt war, wurde es in ein Wasserbad gesetzt und das oben genannte Thermometer nahe am Verbindungsrohr angebracht. Weil beim Durchgang des Stromes durch dieses enge Verbindungs-

[1] Vergl. F. Kohlrausch Wied. Ann. VI. Tafel I. Fig. 2. 1879.

rohr Wärme produziert wird, so wurden die Ablesungen an der Brücke so schnell als möglich gemacht. Ausserdem wartete man, bis die eingetretene Konstanz der Einstellungen den Temperaturausgleich zwischen Lösung und Wasserbad anzeigte.

Die Brücke, in Walzenform nach Kohlrausch, mit 3 m langem Neusilberdraht, war ausgerüstet mit Widerständen von 1, 10, 100, 1000 Ohm: für die vorliegenden Versuchsreihe wurden meistens die Widerstände 100 und 1000 Ohm benutzt, und bei diesen beiden war der Wert äusserst sorgfältig bestimmt worden durch Vergleichung mit einem Musterrheostat.

Die Brücke wurde kalibriert mit Hilfe eines Widerstandskastens mit Widerständen bis 4000 Ohm; durch richtige Kombination konnte damit der Messdraht auf seiner ganzen Länge sorgfältig korrigiert werden: an den Enden wurde die Kalibrierung für jedes hundertel Teil der Drahtlänge gemacht.

Wann es irgend möglich war, so wurden die Widerstände durch Vergleichung mit beiden Brückenwiderständen, dem von 100 und dem von 1000 Ohm, gemessen, und das Mittel aus beiden Werten als richtig angenommen. Wenn die beiden Werte aber nicht auf $^{2}/_{1000}$ übereinstimmten, so wurde die Brücke von neuem kalibriert. Dies habe ich 12 mal vorgenommen. Für das eine Ende der Brücke blieben die Korrektionen ziemlich konstant. Am anderen Ende aber war vom Anfang bis zum Schluss meiner Arbeit eine Abweichung von ca. 0,0005 des ganzen Brückendrahtes eingetreten.

Widerstandscapacität der Gefässe.

Die Widerstandscapacität der beiden Gefässe wurde bestimmt durch Messungen mit Normal- und Teilnormallösungen von KCl und NaCl.

Bevor ich die obigen Salzlösungen zur Kalibrierung benutzte, prüfte ich sie sowohl durch die Untersuchung der Leitfähigkeit als durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Normallösungen.

Die Capacität des grösseren Gefässes wurde bestimmt mit Hilfe von Lösungen vom Molekulargehalt $m = 0{,}05$, $m = 0{,}02$,

$m = 0{,}01$, unter Annahme des Leitvermögens dieser Lösungen nach Kohlrausch bei 18° gleich 5415, 2246 und 1147. 10^{-10} für K Cl und 4485, 1876 und 962. 10^{-10} für Na Cl; (Hg = 1). Für das kleinere Gefäss kamen Lösungen vom Molekulargehalt $m = 1{,}00$, $m = 0{,}5$ und $m = 0{,}1$ zur Anwendung.

Die gefundenen Quecksilber-Capacitäten für das grössere Gefäss sind folgende;

Salz	m = 0,05	0,02	0,01
Na Cl	1073,9	1072,5	1073,2
K Cl	1071	1075	1073.

Mittel 1073.10^{-8} Ohm.

Für das kleinere Gefäss wurde gefunden:

Salz	m = 1,00	0,5	0,1
K Cl	1652,4	1653,0	1650,1
Na Cl	1650,7	1651,3	1653,0

Mittel $1651{,}7.10^{-6}$ Ohm.

Herstellung der Lösungen.

Soweit es möglich war, wurden die Lösungen in der Art bereitet, dass das reine Salz direkt abgewogen, in Wasser gelöst, und diese Lösung auf 1 l aufgefüllt wurde. In den Fällen, wo ein genaues Abwägen des Salzes nicht anging, wurde zunächst eine konzentrierte Lösung hergestellt und diese dann auf Grund des spezifischen Gewichts bis zur Normalstärke gebracht. Zu diesem Zwecke wurden Tabellen, die den Zusammenhang zwischen spezifischem Gewicht und Prozentgehalt angaben, benutzt, und zwar die von Kohlrausch für $Sr Cl_2$ und $Ca(NO_3)_2$, von Franz für $Ba(C_2H_3O_2)_2$ von Hager für $Ca(C_2H_3O_2)_2$.

Die so gewonnenen Normallösungen wurden noch auf ihre Richtigkeit geprüft durch Vergleichung ihres spezifischen Gewichtes mit den von andern Autoren angegebenen Zahlen, und, so weit Daten über die elektrische Leitfähigkeit von andern vorlagen, auch durch Vergleichung mit diesen.

Die gefundenen spezifischen Gewichte für die Normallösungen, bei 18° bezogen auf Wasser von 4°, sind folgende:

Salz.	Sp. Gew. 18/4	Salz.	Sp. Gew. 18/4
$^1/_2$ $CaCl_2$	1,0435	$^1/_2$ $SrCl_2$	1,06765
$^1/_2$ $Ca(NO_3)_2$	1,0611	$^1/_2$ $Sr(NO_3)_2$	1,0816
$^1/_2$ $Ca(C_2H_3O_2)_2$	1,0386	$^1/_2$ $Sr(C_2H_3O_2)_2$	1,0669
$^1/_2$ $Ba(C_2H_3O_2)_2$	1,0843	$^1/_2$ $K_2C_2O_4$	1,0575

Die Lösungen vom Molekulargehalt m = 0,5 bis m = 0,05 wurden aus den Normallösungen durch direkte Verdünnung dargestellt und zwar in Mengen von je 100 cc in einer Messflasche. (Das kleinere Gefäss fasste ungefähr 40 cc.)

Für die Herstellung der verdünnteren Lösungen wurde der von Prof. F. Kohlrausch[1] verfolgte Weg benutzt. Das Gefäss wurde zunächst mit 500 cc Wasser gefüllt und die Leitfähigkeit des letzteren bestimmt. Dann entnahm ich dem Gefäss 9,5 cc Wasser und fügte statt dessen mit Hilfe einer sehr genauen Pipette von der Lösung vom Gehalt:

m = 0,1 0,5, 0,5, 2,0 und 2,0 cc

und von der Lösung vom Gehalt:

m = 1,0 0,5 2,0 und 2,0 cc zu; nach jedem Zusatz wurde die Pipette 3 bis 4 mal nachgespült.

Auf diese Weise erhält man Lösungen von folgendem Gehalt:

nach Zusatz aus der Lösung m = 0,1

0,5 cc	m 0,0001018
0,5	0,0002034
2,0	0,0006079
2,0	0,0010090

aus der Lösung m = 1,0

0,5 cc	m 0,002016
2,0	0,006024
2,0	0,010000

[1] Wied. Ann. XXVI. 175, 1885.

Die Leitfähigkeit wurde für 11 Konzentrationsstufen zwischen den Grenzen m=1,0 und m=0,0001 bestimmt.

Um aus den Versuchszahlen die molekulare Leitfähigkeit zu berechnen wurde die gefundene Leitfähigkeit der Lösung vermindert um die bekannte Leitfähigkeit des Wassers und die erhaltene Differenz durch die verschiedenen Werte von m, wie sie oben gegeben sind, dividiert.

Da die Widerstandscapacität des Becherglases abhängig ist von der Menge der darin enthaltenen Lösung, so musste ich die Capacitäten für die verschiedenen Füllungsgrade kennen. Ich benutzte die Zahlen, die Prof. F. Kohlrausch[1] für dasselbe Gefäss und die gleiche Elektrodenstellung gefunden hat.

Füllung:	460 cc	470	480	490	500	510	520
Capacität:	1,0685	1,0489	1,0314	1,0155	1,000	0,9855	0.9715

Für die Füllung 500cc (Hg von 0°) fand ich wie vorhin angegeben.

Temperatur und Temperatur-Coëfficient.

Bei weitaus den meisten meiner Beobachtungen hielt ich die Temperatur ohne grosse Schwierigkeiten auf 18,°00. Das Zimmer, indem ich arbeitete, wurde nur Morgens für kurze Zeit von der Sonne direkt getroffen.

Wenn die Lösung im Gefäss zu warm wurde, so wurde sie von aussen durch ein Stückchen Eis oder dadurch, dass das Becherglas mit Wasser befeuchtet und ihm so durch das Verdampfen des letzteren Wärme entzogen wurde, abgekühlt; wurde die Lösung zu kalt, so wurde sie mit der Hand erwärmt, bis sie die richtige Temperatur erreicht hatte. Ich bin sicher, dass die Abweichungen der Temperatur von 18° nur innerhalb 0,°02 schwankten, da das Thermometer Ablesungen bis zu dieser Genauigkeit gestattete. So habe ich in 2 oder 3 Fällen die Beobachtungen begonnen mit 18,°00, und nach 40 Minuten, nach Beendigung einer Versuchsreihe, war am Thermometer nicht die geringste Abweichung von der Anfangstemperatur zu konstatieren.

---

[1] Wied. Ann. XXVI. 181. 1885.

Zur Vermeidung der Parallaxe diente eine Visirlinie auf der Fensterscheibe deren Lage mit Hilfe eines Spiegels, bestimmt worden war.

Die Bestimmung des Temperaturcoefficienten wurde an den ursprünglichen Normallösungen ausgeführt.

Die untersuchten Salze.

Untersucht wurden folgende Salze:

Calciumsulfat, Calciumchlorid, Calciumnitrat, Calciumacetat;
Strontiumchlorid, Strontiumnitrat, Strontiumacetat;
Baryumacetat;
Silberacetat;
Kaliumoxalat.

Im einzelnen wurden die Normallösungen folgendermassen hergestellt:

$CaSO_4$: das Krystallwasser wurde vertrieben und das getrocknete Salz direkt abgewogen. Wegen der Schwerlöslichkeit des $CaSO_4$ wurden nur Lösungen vom Gehalt m=0,01 und darunter untersucht. 0,3400 g wurden direkt abgewogen und auf $^1/_2$ l verdünnt.

$CaCl_2$: das Salz wurde zwei Stunden lang über 200° erhitzt um das Krystallwasser zu vertreiben, abgekühlt in einem Exsicator und dann 27,713 g direkt abgewogen, und auf $^1/_2$ l verdünnt.

$Ca(NO_3)_2$: nach spezifischem Gewicht

Spez. Gew. der Originallösung 1,1141. Nach Kohlrausch[1] bedeutet das 13,822 g Salz in 100 g Lösung.

Normallösung=82,04 g Salz in 1 l Lösung. 593,02 g von der Lösung wurden abgewogen und auf 1 l verdünnt.

$Ca(C_2H_3O_2)_2$: Nach spezifischem Gewicht.

Spez. Gew. der Originallösung=1,1443. Nach Hager[2] bedeutet das 27,234 g Salz in 100 g Lösung.

---

[1] Kohlrausch, Wied. Ann. 6, p. 11. 1879.

[2] Hager Adjumenta varia chem. et phys. Leipzig 1876.

Normallösung = 79,01 g Salz in 1 l Wasser, 289,86 g von der Lösung wurden abgewogen und auf 1 l verdünnt.

$SrCl_2$: Nach spezifischem Gewicht. Spez. Gew. der Originallösung = 1,1343.

Nach Kohlrausch (l. c.) bedeutet das 13,922 g Salz in 100 g Lösung.

Normallösung = 79,20 g in 1 l Wasser, 568,38 g von der Lösung wurden abgewogen und auf 1 l verdünnt.

$Sr(NO_3)_2$: Das Salz wurde zuerst umkrystallisiert, zwischen 75°—85° getrocknet und dann 105,79 g direkt abgewogen.

$Sr(C_2H_3O_2)_2$: mit diesem Salz führte ich zuerst eine Bestimmung des Krystallwassergehalts aus, welcher = 4,1 % gefunden wurde, also fast $^1/_2$ Molekül H_2O entsprechend. Dann wog ich 107,2595 g direkt ab.

$Ba(C_2H_3O_2)_2$: Nach spezifischem Gewicht. Spez. Gew. der Originallösung = 1,1724.

Nach Franz[1] bedeutet das 22,349 g Salz in 100 g Lösung.

Normallösung = 127,509 g in 1 l Wasser. 570,03 g der Lösung wurden abgewogen und auf 1 l verdünnt.

$K_2C_2O_4$: Das Salz wurde über H_2SO_4 gut getrocknet und dann 92,113 g (ein Molekül H_2O mit gerechnet) direkt abgewogen.

$AgC_2H_3O_2$: auch dieses Salz wurde direkt abgewogen: es wurde nur eine Lösung vom Gehalt m = 0,01 hergestellt wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes. Ein Teil desselben löst sich zwar in 98 Teilen Wasser: aber beim Versuch eine solche Lösung (von m = 0,05) herzustellen, trat nach 3tägigem Schütteln ein dunkler Niederschlag auf, obschon die Lösung bei Lichtabschluss behandelt war, und ich gab deshalb die Bereitung einer so konzentrierten Lösung auf.

Alle Beobachtungen mit diesem Salze wurden in einem nur mit Gaslicht beleuchteten Zimmer ausgeführt.

Für m = 0,01 wurde 0,8347 g Salz direkt abgewogen und auf $^1/_2$ l verdünnt.

Die spez. Gewichte der Normallösungen s. S. 7.

---

[1] Franz Fortschritte der Physik XXVIII, 52, 1872.

Wasser.

Das Wasser für die sehr verdünnten Lösungen wurde durch eine zweite Destillation von Wasser aus einer verzinnten Kupferblase durch einen Zinnkühler hergestellt.

Der Kessel wird durch einen grossen Bunsenbrenner geheizt, dessen Verbrennungsgase in den Abzug geleitet werden.

Erst nach ungefähr anderthalbstündiger Destillation hatte das übergehende Wasser die gewünschte gute Beschaffenheit: dann destillierte gewöhnlich während 3 Stunden ein Wasser über, dessen Leitfähigkeit von $0{,}75.10^{-10}$ bis $1{,}5.10^{-10}$ schwankte: Ein paar Male war die Leitfähigkeit sogar bloss $0{,}68.10^{-10}$, so dass das Wasser im Durchschnitt eine Leitfähigkeit von ca. $1{,}00.10^{-10}$ hatte.

Das Wasser wurde in einer Flasche mit Glasstöpsel, die mit einer Glasglocke bedeckt wurde, aufbewahrt.

In zwei oder drei Fällen habe ich, in Uebereinstimmung mit der Erfahrung von Anderen, bemerkt, dass die Leitfähigkeit, nachdem das Wasser wenige Tage so gestanden hatte, noch geringer geworden war als frisch nach der Destillation. So hatte z. B. ein Wasser, das am 5. V destilliert wurde, eine Leitfähigkeit $k.10^{10} = 1{,}095$. Nachdem es gestanden hatte bis zum 12. V., betrug die Leitfähigkeit $k.10^{10} = 1{,}019$; und am 18. V. $k.10^{10} = 0{,}997$.

Resultate.

Bei $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ und $SrCl_2$ ging ich mit meinen Messungen nicht über die Normallösungen hinaus, da Prof. F. Kohlrausch in einer früheren Arbeit[1], schon die konzentrierten Lösungen untersucht hat. Indes bezog sich seine erste Arbeit nicht auf Normallösungen, sondern auf den Prozentgehalt: deshalb sind die Werte für die Normallösungen und ihre Multiplen interpoliert und in den meisten Fällen stimmte der interpolierte Wert vortrefflich mit dem von mir direkt beobachteten. Bei $Ca(NO_3)_2$ zeigte sich eine geringe Differenz, indem ich für die Normallösung $k.10^8 = 536{,}4$ fand anstatt des interpolierten Werte s $k.10^8 = 541$.

---

1 Wied. Ann. VI. 38-39. 1879.

Die erste Spalte der folgenden Tafel enthält die Werte für m: die zweite die beobachteten Leitvermögen vermindert um das des Wassers. Alle Beobachtungen sind, wenn nicht anders angegeben, bei 18° gemacht.

TABELLE I.

$^1/_2$ $CaSO_4$

m	$k_{18} \cdot 10^{10}$
(Wasser)	(1,465)
0,0001	10,789
0,0005	51,234
0,0010	97,714
0,0050	402,30
0,0100	719,81
0,0100	815,42 für 23,°77

$Ag\,C_2H_3O_2$

(Wasser)	(1,206)
0,0001053	8,395
0,0002083	16,687
0,0006000	48,108
0,0009615	76,844
0,0050	388,68
0,0100	750,40

$^1/_2$ $Ca(NO_3)_2$

(Wasser)	(1,663)
0,0001018	11,138
0,0002034	22,058
0,0006079	64,499
0,001009	105,99
0,002016	208,11
0,006024	597,59
0,01	963,3
0,05	4266,0
0,10	7948,0
0,50	31711,0
1,0	53640
2,0	81800
3,0	94600
4,0	98300
5,0	94600
6,0	84500

$^1/_2$ $CaCl_2$

m	$k_{18} \cdot 10^{10}$
(Wasser)	(1,603)
0,0001018	10,983
0,0002034	21,686
0,0006079	64,084
0,001009	105,17
0,002016	208,69
0,006024	594,35
0,01	964,67
0,05	4341,6
0,10	8218,0
0,50	35008
1,0	63310
2,0	168300
3,0	138900
4,0	158300
5,0	166600
6,0	164400

$^1/_2$ $Ca(C_2H_3O_2)_2$

(Wasser)	(1,345)
0,0001018	7,387
0,0002034	14,417
0,0006079	42,154
0,001009	69,084
0,002016	135,44
0,006024	383,61
0,01	616,34
0,05	2596,9
0 10	4663,6
0,50	15972
1,00	23708
1,00	28120 für 26°00
2,00	29752
3,00	27108

$^1/_2$ $SrCl_2$		$^1/_2$ $Sr(NO_3)_2$	
m	$k_{18} \cdot 10^{10}$	m	$k_{18} \cdot 10^{10}$
(Wasser)	(1,024)	(Wasser)	(1,095)
0,0001018	11,449	0,0001018	10,623
0,0002034	22,564	0,0002034	21,056
0,0006079	65,769	0,0006079	61,652
0,001009	107,90	0,001009	101,37
0,002016	212,05	0,002016	198,74
0,006024	608,34	0,006024	568,26
0,01	986,62	0,01	919,98
0,05	4404,7	0,05	4009
0,10	8492	0,10	7462,8
0,50	35396	0,50	28858
1,0	63890	1,0	47837
2,0	108200	1,0	56820 (für 26°00)
3,0	138700		
3,5	149900	3,0	80530

$^1/_2$ $Sr(C_2H_3O_2)_2$		$^1/_2$ $Ba(C_2H_3O_2)_2$	
(Wasser)	(1,222)	(Wasser)	(1,019)
0,0001018	7,837	0,00009990	7,699
0,0002034	15,626	0,0001996	15,373
0,0006079	46,367	0,0005964	45,260
0,001009	76,356	0,0009901	74,266
0,002016	149,02	0,001978	145,84
0,006024	426,97	0,005911	415,84
0,01	687,53	0,009814	670,09
0,05	2936,6	0,05	2939,2
0,10	5328,7	0,10	5390,6
0,50	18920	0,50	19754
1,0	29126	1,0	31169 (für 26°00)
2,0	36577	1,0	
3,0	34976	2,0	42203

$^1/_2$ $K_2C_2O_4$	
m	$k_{18} \cdot 10^{10}$
(Wasser)	(0,997)
0,0001018	11,926
0,0002034	23,368
0,0006079	69,648
0,001009	114,75
0,002016	226,57
0,006024	650,73
0,01	1054,67
0,05	4693,4
0,10	8839,1
0,50	37570
1,00	68783
1,5	95900

In Tafel II. sind Molekular-Gehalt m und Molekulare Leitfähigkeit $\frac{k}{m}$ gegeben.

TABELLE II.

$^1/_2$ Ca SO_4		$^1/_2$ Ca Cl_2		$^1/_2$ Ca $(NO_3)_2$	$^1/_2$ Ca $(C_2H_3O_2)_2$
m	$\frac{k}{m}\cdot 10^8$	m	$\frac{k}{m}\cdot 10^8$	$\frac{k}{m}\cdot 10^8$	$\frac{k}{m}\cdot 10^8$
0,0001	1079	0,0001	1078,9	1094,1	725,6
0,0005	1025	0,0002	1066,2	1084,5	708,8
0,001	977,1	0,0006	1054,2	1061,0	693,4
0,005	804,6	0,001	1042,3	1050,5	684,7
0,01	719,8	0,002	1035,2	1032,3	671,8
		0,006	986,7	992,0	636,8
Ag $C_2H_3O_2$		0,01	964,7	963,3	616,3
		0,05	868,3	853,2	519,4
0,0001	797,2	0,1	821,8	794,8	466,4
0,0002	801,1	0,5	700,2	634,2	319,4
0,0006	801,8	1,0	633	536,4	237,1
0,001	799,2	2,0	541	409	148,8
0,005	777,4	3,0	463	315	90,4
0,01	750,4	4,0	396	246	
		5,0	333	189	
		6,0	274	141	

$^1/_2$ Sr Cl_2		$^1/_2$ Sr $(NO_3)_2$	$^1/_2$ Sr $(C_2H_3O_2)_2$	$^1/_2$ Ba $(C_2H_3O_2)_2$	$^1/_2$ K_2 C_2 O_4
m	$\frac{k}{m}\cdot 10^8$	$\frac{k}{m}\cdot 10^8$	$\frac{k}{m}\cdot 10^8$	$\frac{k}{m}\cdot 10^8$	$\frac{k}{m}\cdot 10^8$
0,0001	1124,7	1043,5	769,8	770,7	1171,5
0,0002	1109,4	1035,2	768,3	770,2	1148,9
0,0006	1081,9	1014,2	762,7	758,9	1145,7
0,001	1069,4	1004,7	756,8	750,1	1137,4
0,002	1051,8	985,8	737,4	737,3	1123,9
0,006	1009,9	943,3	708,8	703,5	1080,2
0,01	986,6	920,0	687,5	682,8	1054,7
0,05	880,9	801,8	587,3	587,8	938,7
0,1	849,2	746,3	532,9	539,1	883,9
0,5	707,9	577,2	378,4	395,1	751,4
1,0	639	478	291,2	311,7	688
1,5	588				639
2,0	541		182,8	211,0	
2,5	500				
3,0	462	268,4	116,6		
3,5	428				

Folgende Zahlen für Strontiumsulfat stellte mir Prof. Kohlrausch zur Verfügung. Eine gesättigte Lösung, welche mit Wasser

1,3 hergestellt wurde, war zweimal filtrit worden. Dieselbe hatte hierdurch ihr Leitvermögen von dem ursprünglichen Betrage 121,5, auf 127,2 vermehrt, so dass jetzt für das Wasser 7,0 zu setzen war.

Die weitere Verdünnung wurde wieder mit Wasser im Betrag des jeweiligen für die relative Menge des Wassers gebildeten arithmetischen Mittels abgerechnet. Dann ergab sich

$^1/_2\ SrSO_4$

m=0,000157	$k.10^{10}=17,2$	$\frac{k}{m}\cdot 10^8=1096$
313	32,8	1048
619	62,2	1005
780	77,1	988
0,001260	120,2	954

Die letzten Zahlen sind den früher angegebenen Beträgen (S. 14) für $CaSO_4$ angepasst worden.

Graphische Wiedergabe der molekularen Leitfähigkeit.

Bei der graphischen Wiedergabe trug ich die Grösse $\frac{k}{m}$ als Ordinate und $m^{1/3}$ als Abscisse auf, wie Prof. F. Kohlrausch[1] es gethan hat. Bei Verwendung dieser beiden Ausdrücke kann man den Verlauf der Curve für alle möglichen Concentrationen leicht und in kleinem Format zeichnen.

Die Curven sind direct aus den erhaltenen Resultaten construiert mit Ausnahme von 2 oder 3 Fällen, wo für die äussersten Verdünnungen der Verlauf der Curve regelmässiger gezeichnet worden ist, als es die Construction aus den thatsächlichen Beobachtungen ergeben hätte.

---

1 Wied. Ann. XXVI. 197. 1885.

Temperatur-Coëfficient.

Die folgende Tabelle enthält die Temperatur-Coëfficienten der Normallösungen und auch für $CaSO_4$ m = 0,01.

Die Zahlen für $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ und $SrCl_2$ stammen von Prof. F. Kohlrausch.[1]

TAFEL III.

Salz.	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Salz.	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
$\frac{1}{2}$ $CaSO_4$	0,023	$\frac{1}{2}$ $SrCl_2$	0,0212
$\frac{1}{2}$ $CaCl_2$	0,0213	$\frac{1}{2}$ $Sr(NO_3)_2$	0,0224
$\frac{1}{2}$ $Ca(NO_3)_2$	0,0219	$\frac{1}{2}$ $Ba(C_2H_3O_2)_2$	0,022
$\frac{1}{2}$ $Ca(C_2H_3O_2)_2$	0,023	$\frac{1}{2}$ $K_2C_2O_4$	0,0209

Allgemeine Bemerkungen.

In den meisten Fällen ist der Verlauf der Curve, welche die molekulare Leitfähigkeit wiedergiebt, ganz regelmässig, und besonders bei den grössten Verdünnungen ist meistens keine Neigung zur Abweichung von dem im Allgemeinenen aufwärts gerichteten Verlauf vorhanden.

Bei $AgC_2H_3O_2$ wurden drei getrennte Bestimmungen ausgeführt, und in allen diesen begann die Curve bei den schwächsten Lösungen ansteigend statt sofort abfallend.[2] Bei einer Versuchsreihe, die mit Prof. Kohlrausch zusammen ausgeführt wurde, trieben wir die Verdünnungen bis zum Gehalt m = 0,00001 und bei diesem Punkte erreichten wir den Wert

$$\frac{k}{m} \cdot 10^8 = 782.$$

Dieser Richtungswechsel der Curve bei den Lösungen äusserster Verdünnung ist charakterisch für freie Säuren oder Basen; weshalb er aber bei $AgC_2H_3O_3$ auch auftritt, obgleich

---

[1] Wied. Ann. VI. 38—39. 1879.

[2] Bei Loeb und Nernst (Z. S. f. phys. Ch. II, 959. 1888) krümmt sich die Curve bei 0,001 ebenfalls.

er sonst bei keinem Salze beobachtet wurde, dafür weiss ich keinen Grund. Das Salz roch beinahe nicht nach Essigsäure. Möglicherweise wird ein gründlicheres Studium der Acetate dazu führen, die Ursache für dieses eigentümliche Verhalten zu ermitteln.

Die Curve für $CaSO_4$ stimmt nahe mit dem Verlaufe der Curven für $MgSO_4$, $ZnSO_4$ und $CuSO_4$, welche Prof. F. Kohlrausch[1] bestimmt hat, überein.

Vergleichung des optischen Telephons mit dem akustischen.

Bevor ich die vorstehende Arbeit in Angriff nahm, machte mich Herr Prof. F. Kohlrausch auf einen Aufsatz von M. Wien[2] aufmerksam, der die Verwendung des sogenannten optischen Telephons an Stelle des akustischen bei Widerstandsmessungen behandelte.

Infolgedessen habe ich der Vergleichung der beiden Instrumente einige Zeit gewidmet.

Das optische Telephon, das ich mir konstruierte, war, ähnlich wie dasjenige von Wien, folgendermassen eingerichtet.

Vor dem Pol eines gewöhnlichen Telephonmagnets wurde eine Feder angebracht, die an einem Ende befestigt war und am andern, freischwingenden, einen kleinen Spiegel trug. Der Magnet konnte mit Hilfe einer Schraube vor- und rückwärts bewegt und dadurch leicht in die geeignetste Entfernung von der Feder gebracht werden. Die Feder selbst war mit einer Schraube so in Verbindung, dass der freischwingende Teil beliebig verlängert oder verkürzt werden konnte.

Am Inductionsapparat wurde eine Unterbrecherfeder von genau der gleichen Grösse wie die Feder am Telephon angebracht und mit Hilfe der Schraubeneinstellung an der letzteren konnten beide Federn auf die gleiche Schwingungszahl gestimmt werden. Durch Messung der Schwingungen mit einer berussten Walze wurde diese Einstellung von Zeit zu Zeit kontroliert.

---

1 Wied. Ann. XXVI. 196. 1885.
2 Wied. Ann. XLII. 593. 1891.

Späterhin verwendete ich bei diesen Versuchen als Unterbrecherfeder am Inductionsapparat einen gespannten Draht, dessen Länge durch bewegliche Stege verändert werden konnte.

Die einzelnen Teile des optischen Telephons wurden an einem Holzklotz befestigt, der seinerseits durch Klammern fest mit einem auf einem isolierten Pfeiler stehenden Tisch verbunden war.

In einer Entfernung von ungefähr 2 m stellte ich als Lichtquelle einen kreisförmig gebogenen, durch eine Gasflamme zum Glühen erhitzten Platindraht auf. Dieser helle Kreis wurde vom Spiegel in ein Fernrohr reflektiert, das ungefähr gleich weit vom Spiegel entfernt war wie der Platindraht. Das Fernrohr war mit einem Ocularmikrometer versehen.

Wurde nun ein Wechselstrom durch die Spule des Magnets geschickt, so geriet die Feder in Schwingungen und man erblickte im Fernrohr einen Lichtstreifen. Durch Verschieben des Kontacts am Brückendraht wurde dieser Lichtstreifen länger oder kürzer.

In den Fällen, wo man im akustischen Telephon ein gutes Minimum bekommt wie z. B. mit gewöhnlichen Metallwiderständen, erscheint im optischen statt des Lichtstreifens ein einfacher Kreis, der sich aber bei der geringsten Verschiebung des Brückenkontacts in zwei durch einen Lichtstreifen verbundene Kreise auflöst. Die Nullstellung ist durch die Coïncidenz der beiden Kreise bestimmt.

Wenn aber im akustischen Telephon nur ein schlechtes Minimum zu erreichen war und also der Ton nie ganz zum verschwinden kam, so musste die Nullstellung im optischen Telephon bestimmt werden durch Verschieben des Brückenkontacts, bis der Lichtstreifen an dem Ocularmikrometer die geringste Länge zeigte.

Es ist mir allerdings nur gelungen, das optische Telephon zu einer regelmässigen Bewegung zu bringen, wenn ich eine Schwingungszahl von höchstens 50 bis 60 in der Sekunde brauchte.

Die nachstehende Tabelle enthält die Brückenablesungen, die nacheinander an den beiden Telephonen gemacht wurden. Beide waren bleibend mit der Brücke verbunden, so dass beim Wechseln keine messbare Zeit verloren ging.

Die folgenden Widerstände betragen etwa 100 Ohm.

TABELLE IV.

Minimum gut		Minimum gut	
Opt.	Akust.	Opt.	Akust.
491,0	491,1	525,3	525,4
491,0	491,0	525,4	525,4
491,0	491,0	526,0	525,9
491,1	491,0	526,1	526,1
491,0	491,0	526,6	526,5
Minimum schlecht		Minimum mässig	
559,0	559,2	482,0	481,9
558,4	558,4	481,8	481,8
558,1	558,0	481,0	480,9
556,6	556,7	480,0	480,0
		479,0	479,0
		474,0	474,0
		474,0	473,9

Es gab also das optische und das akustische Telephon merklich dieselben Resultate. In der ersten Reihe wurden Metallwiderstände verglichen, in den übrigen dreien metallische mit Flüssigkeitswiderständen; da die letzteren sich nicht in einem Wasserbade befanden, haben die Ablesungen einen Gang.

Destillation des Wassers durch gläserne Kühler.

Destillation mit Verwendung von gläsernen Kühlern hat bei früheren Untersuchungen immer ein schlechtes Wasser geliefert. Da man jetzt besser gelernt hat, gute und schlechte Gläser zu unterscheiden, so habe ich auf Anraten von Prof. F. Kohlrausch eine Anzahl von Versuchen unternommen, um zu entscheiden, ob nicht bei sorgfältiger Ausführung und bei Benutzung eines guten Glases auch auf diese Weise brauchbares Wasser zu erhalten sei.

Der verwendete Destillationsapparat bestand aus einer Flasche von 6 l Inhalt mit verhältnissmässig langem Halse, der mit Hilfe

eines paraffinirten Korkes mit dem Kühlrohr verbunden war. Dieses Rohr hatte eine Länge von 75 cm und einen Durchmesser von 12 mm. Ueber sein unteres Ende war ein zweites Rohr gesteckt, das weiterhin auf eine geringe lichte Weite ausgezogen und abwärts gebogen war, so dass es leicht in die Vorlage eingeführt werden konnte. Der Zwischenraum zwischen den beiden Rohren war mit Paraffin ausgegossen, um Staub und andere Verunreinigungen abzuhalten.

Die Kochflasche wurde unter einem Abzug aufgestellt, so dass das von der Heizflamme produzierte Kohlendioxyd entweichen konnte. Das Kühlrohr ragte seinerseits so weit in's Zimmer hinein, dass alle Gefahr der Berührung des Destillates mit Kohlendioxyd ausgeschlossen war.

Bei den ersten Versuchen verwendete ich ein Glasrohr, das schon manche Jahre als Kühlrohr gedient hatte. Die Zusammensetzung des Glases ist mir unbekannt.

Leider habe ich die Zahlen für die Veränderung der Leitfähigkeit des Wassers während der Destillation nicht aufbewahrt: ich besitze nur noch die Anfangs- und Endwerte.

Zur Destillation verwendete ich Wasser, welches eine Leitfähigkeit von ca. 8.10^{-10} hatte. Die Kochflasche wurde mit diesem Wasser beschickt und mit einem Bunsenbrenner erhitzt: es dauerte gewöhnlich eine Stunde, bis das Wasser zu sieden anfing.

Bei allen Versuchen waren die ersten Destillate schlechter als das ursprüngliche Wasser, obschon der Kühler vor der Operation gut ausgespült wurde. Nach ca. 15 Minuten erreichte die Leitfähigkeit denselben Wert wie beim ursprünglichen Wasser, und von da an nahm sie fortwährend langsam ab bis ungefähr ein Drittel des Wassers übergegangen war, wo die Leitfähigkeit den Wert $k.10^{10} = 0{,}88$ zeigte, den sie bei der weiteren Destillation behielt.

Da dieser Versuch so vorzügliche Resultate ergeben hatte, so prüfte ich zunächst einen Kühler, den ich aus einem Glasrohr herstellte, das frisch aus der Gehlberger Glashütte kam. Dieses Rohr hatte annäherungsweise dieselben Dimensionen wie das oben beschriebene und wurde in der gleichen Weise mit dem Apparat verbunden.

Für die hier notwendigen Bestimmungen von k wurde als

Widerstandsgefäss eine kleine Flasche von 2 cm Durchmesser und 9 cm Höhe verwendet: die platinierten Elektroden hatten eine Oberfläche von ungefähr je 9 cm^2. Die Widerstandscapacität des Gefässes betrug 0,00001338 Ohm.

Die folgende Tabelle enthält die Angaben der Zeit seit dem Beginne des Siedens, und die diesen entsprechenden Werte der Leitfähigkeit.

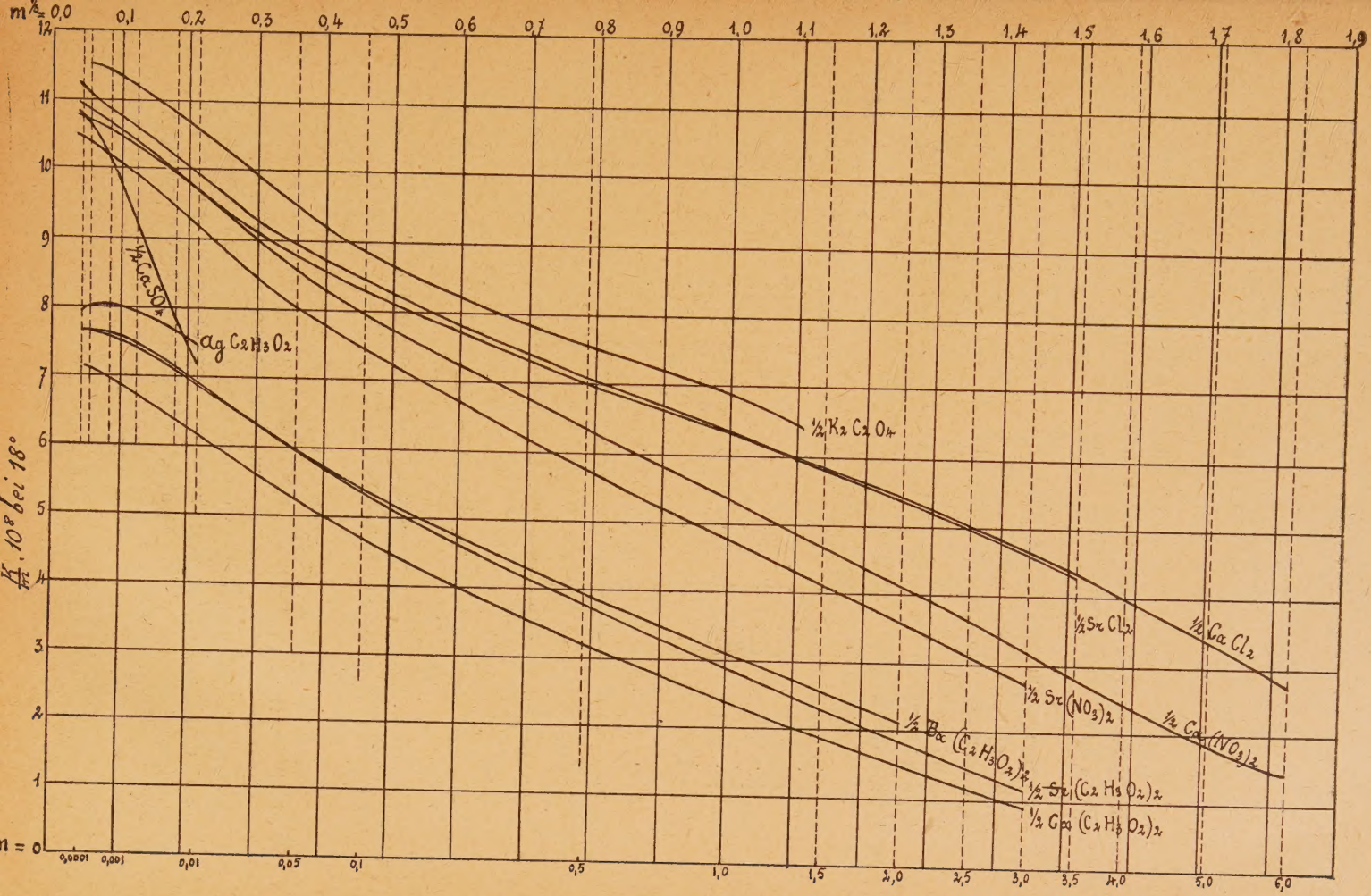
Die Zahlen 7,8, 2,3 und 2,0 sind die Leitvermögen des Wassers vor dem Anfang des Siedens.

TABELLE V.

7,8		2,3		2,0	
Zeit.	$k_{18} \cdot 10^{10}$	Zeit.	$k_{18} \cdot 10^{10}$	Zeit.	$k_{18} \cdot 10^{10}$
0 min.	8,2	0 min.	3,1	0 min	2,6
10	5,0	10	2,7	15	1,9
20	3,9	45	1,6	35	1,4
35	2,9	1h10	1,58	50	1,1
45	2,6	1»30	1,30	1h20	1,05
1h05	1,8	1»50	1,15	1»45	0,89
1»20	1,4	2»10	1,00	2»00	0,82
1»45	1,4	2»25	0,89	2»30	0,72
2»00	1,35			3»30	0,69
2»20	1,27			4»00	0,65

Von dem Zeitpunkte ab, wo die Leitfähigkeit ihren tiefsten Wert erreicht hatte, blieb sie ganz konstant bis nahezu alles Wasser überdestilliert war: In einem Falle, wo ich die Destillation so lange fortsetzte, bis nur noch ca. 200cc im Kolben zurückblieben, war der Wert der Leitfähigkeit der letzten Destillate nur sehr wenig höher als der niedrigste bei diesem Versuch beobachtete.

Man sieht also, dass gute Gläser als Kühler, nachdem sie einige Zeit durch die Destillation ausgewässert worden sind, sehr gutes Wasser zu liefern vermögen.


m = 0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
1,1
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6
1,7
1,8
1,9
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
n = 0
0,0001
0,001
0,01
0,05
0,1
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
5,0
6,0
E/m, 10⁸ bei 18°
½ Ca SO₄
Ag C₂H₃O₂
½ K₂C₂O₄
½ Sr Cl₂
½ Ca Cl₂
½ Sr (NO₃)₂
½ Ca (NO₃)₂
½ Ba (C₂H₃O₂)₂
½ Sr (C₂H₃O₂)₂
½ Ca (C₂H₃O₂)₂

Lebenslauf.

Ich Albert Cook Mac Gregory, Sohn des Kaufmanns George Mac Gregory, wurde am 6. September 1868 geboren in Springfield, im Staate Massachusetts der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.

Ich besuchte die öffentlichen Schulen meiner Vaterstadt, und absolvierte im Jahre 1888 die High School mit Auszeichnung: im gleichen Jahre bezog ich die Colgate Universität, die ich 1890 mit einem guten Abgangszeugnis verliess, um nach Deutschland überzusiedeln und mich dort weiter auszubilden.

Im Wintersemester 1890-91 war ich an der Universität Heidelberg immatrikuliert; dann kam ich nach Strassburg, um hier meine Studien zu vollenden. Meine Lehrer waren in Heidelberg: Hr. Prof. Quincke; in Strassburg: die HHrn. Professoren Bücking, Cohn, Fittig, Hallwachs, Kohlrausch, Krazer und Reye.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.